

DERWENT-ACC-NO: 1988-011448
DERWENT-WEEK: 198802
COPYRIGHT 1999 DERWENT INFORMATION LTD

TITLE: Resin compsn. used for prepreg prepn. - contg.
cyanate ester,
bis-maleimid e, polyether sulphone and epoxy! resin contg.
bisphenol f or a

PATENT-ASSIGNEE: TORAY IND INC[TORA]

PRIORITY-DATA: 1986JP-0117532 (May 23, 1986)

PATENT-FAMILY:

PUB-NO	PUB-DATE	LANGUAGE
PAGES	MAIN-IPC	
JP 62275123 A	November 30, 1987	N/A
007	N/A	

APPLICATION-DATA:

PUB-NO	APPL-DESCRIPTOR	APPL-NO
APPL-DATE		
JP62275123A	N/A	1986JP-0117532
May 23, 1986		

INT-CL_(IPC): C08G059/40; C08J005/24 ; C08L063/00

ABSTRACTED-PUB-NO: JP62275123A

BASIC-ABSTRACT: A resin compsn. for preparing prepreg with reinforcing fibre comprises (A) a cyanate ester, (B) bismaleimide in amts. of (A) + (B) = 10-90 wt.% and (A)/(B) = 70/30 - 100/0, (C) 5-30 wt.% of polyether sulphone and (D) 10-90 wt.% of epoxy resin comprising bisphenol F- or A-type. Pref. (A) is of formula R(O-CN)_m (I): (R is aromatic gp. and m is 2 -5) (e.g. 1,3- or 1,4-dicyanatobenzene, 1,3,5-tricyanatonaphthalene, 1,3,6-tricyanatonaphthalene, 4,4-dicyanatobiphenyl, bis(4-cyanatophenyl)-b is (4-cyanato phenyl) or 2,2-bis(3,5-dichloro-4-cyanatophenyl)- propane, etc.). (B) is prep'd. by reacting an aromatic or aliphatic amine with maleic anhydride

and dehydrating and cyclising the formed maleinamate salt. It is pref. bis(4-maleimide-phenyl)methane. (C) comprises repeating unit of formula (II). (D) comprises epoxy resin of bisphenol-F or -A-type and opt. epoxy resin or phenol novolak-, cresol novolak- or tetraglycidylaminodiphenyl methane-type, triglycidyl-p- or -m-aminophenyl etc. for improving the adhesion with the reinforcing fibre. The compsn. is prep'd. by pulverising polyether sulphone, dissolving it in epoxy resin heated at 120-160 deg. C, cooling the soln. to lower than 100 deg. C and mixing the soln. with a mixt. of cyanate ester and bismaleimide prepolymerised at 80-140 deg. C in the presence of pulverised polyether sulphone dissolved in the epoxy resin and mixing the cooled prepolymer with the residual amt. of epoxy resin. The compsn. is hardened opt. in the presence of a hardening catalyst (e.g. imidazole, phenol, Zn octylate, dicumyl peroxide, acid anhydride or azo cpd.). The reinforcing fibre is pref. of carbon, aramide, alumina, Si- or W-carbide, or boron.

USE/ADVANTAGE - The prepreg, has high storage stability and provides hardened prod. with high resistance to heat, water and impact.

CHOSEN-DRAWING: Dwg.0/0

TITLE-TERMS:

RESIN COMPOSITION PREPREG PREPARATION CONTAIN CYANATE ESTER
DI MALEIMIDE
POLYETHER SULPHONE POLYEPOXIDE RESIN CONTAIN BISPHENOL

DERWENT-CLASS: A26 A32

CPI-CODES: A05-A02; A05-H07; A05-J05; A05-J06; A07-A03;
A07-A03B; A07-A03C;
A08-R01;

UNLINKED-DERWENT-REGISTRY-NUMBERS: 0476U; 0868U ; 1193U ;
1247U ; 1544U ; 1668U

; 5023U ; 5086U

POLYMER-MULTIPUNCH-CODES-AND-KEY-SERIALS:

Key Serials: 0011 0016 0020 0034 0035 0203 0205 0218 0222
0069 0171 0183 0226
1218 1279 1282 3183 3184 1283 1309 1311 1357 1359 1373 3079
3083 1601 1920 2002
2020 2198 2212 2213 2215 2219 2285 2287 2288 2293 2299 2300
2301 2302 2307 2329
2330 2491 2493 2542 3251 2572 2600 2617 2628 3252 3255
Multipunch Codes: 014 02& 040 05- 06- 08& 08- 10- 106 134
140 141 147 15- 151
153 163 199 20- 213 214 215 216 220 221 222 225 226 229 23&
231 240 265 266 267
273 299 303 308 309 311 331 335 336 341 359 368 392 393 400
427 46& 473 479 48-
53& 532 533 535 536 54& 540 541 546 55& 551 556 560 566 57&
597 600 684 720 722
723 726

SECONDARY-ACC-NO:

CPI Secondary Accession Numbers: C1988-005167

⑫ 公開特許公報 (A) 昭62-275123

⑬ Int.Cl.⁴

C 08 G 59/40

C 08 J 5/24
C 08 L 63/00

識別記号

NJE

NKA

CFC

厅内整理番号

A-6561-4J

B-6561-4J

7206-4F

⑭ 公開 昭和62年(1987)11月30日

審査請求 未請求 発明の数 1 (全7頁)

⑮ 発明の名称 プリプレグ用樹脂組成物

⑯ 特願 昭61-117532

⑯ 出願 昭61(1986)5月23日

⑰ 発明者 鈴江 茂 大津市園山1丁目1番1号 東レ株式会社滋賀事業場内
 ⑰ 発明者 蓮見 茂 大津市園山1丁目1番1号 東レ株式会社滋賀事業場内
 ⑰ 発明者 村木俊夫 大津市園山1丁目1番1号 東レ株式会社滋賀事業場内
 ⑰ 出願人 東レ株式会社 東京都中央区日本橋室町2丁目2番地

明細書

1. 発明の名称

プリプレグ用樹脂組成物

2. 特許請求の範囲

樹脂成分 [A]、[B]、[C]、[D] が、下記の重量分率を満たし、樹脂成分 [D] の主成分がビスフェノールF型エポキシ樹脂またはビスフェノールA型エポキシ樹脂であることを特徴とするプリプレグ用樹脂組成物。

[A] : シアン酸エステル

[B] : ビスマレイミド

[C] : ポリエーテルスルホン

[D] : エポキシ樹脂

ここで、

[A] + [B] : 10 ~ 90 重量%

[C] : 5 ~ 30 重量%

[D] : 10 ~ 90 重量%

ただし、重量比で次の関係を満たす。

[A] / [B] = 70 / 30 ~ 100 / 0

3. 発明の詳細な説明

【産業上の利用分野】

本発明は、先進複合材料として、強度、弾性率、さらにはこれらを比重で除した、比強度、比弾性率の大なることを要求される構造体に用いられるプリプレグに用いる樹脂組成物に関する。さらに詳しくは、特に耐熱性と耐水性と耐衝撃性に優れ、航空機構造体として実際に使用される環境で高性能を發揮する、プリプレグ用マトリックス樹脂組成物に関する。

【従来の技術】

繊維強化プラスチックは、強化繊維とマトリックス樹脂からなる不均一材料であり、一般に強化繊維に樹脂を含浸させたプリプレグが中間材料として使用されている。プリプレグ用マトリックス樹脂としては、プリプレグの積層を容易にするため粘着性(タック)のある熱硬化性樹脂が、従来から使用されている。マトリックス樹脂は、強化繊維の機械的性能を複合材料の構造体として発現させるために重要な役割を担っており、特に、耐

熱性、耐水性、耐溶剤性、非纖維軸方向の機械的強度といった物性は、マトリックス樹脂の物性を、顕著に反映する。従来から、特に耐熱性を要求される構造体は、テトラグリシルジアミノジフェニルメタンと、シアミノジフェニルスルホンを主成分とするエポキシ樹脂が用いられてきているが、近年、エポキシ樹脂よりも耐熱性及び耐水性の良好な樹脂として、シアン酸エステル系樹脂が注目されている。シアン酸エステル系樹脂はダイマー酸系ポリアミド（特開昭58-198563）や熱可塑性ポリウレタンや熱可塑性かつ非晶性のポリエステル（特開昭60-233175）と変性して接着剤とすることが知られており、またポリエーテルスルホンと混合した組成物（特開昭57-165451）も報告されている。また、この樹脂にエポキシ樹脂とポリスルホン樹脂を混合してプリプレグ用樹脂組成物（特開昭60-250026）とする例も知られている。

他方、耐熱性の良好なエポキシ樹脂系であるテトラグリシルジアミノジフェニルメタンとシア

ミノジフェニルスルホンを主成分とするエポキシ樹脂系はポリエーテルスルホンをはじめとする熱可塑性樹脂をブレンドすることで耐衝撃性を改善することが検討されている。（特開昭58-134126）

シアン酸エステル系樹脂とエポキシ樹脂は、耐熱性と耐水性で前者が勝り、韌性およびモノマーの種類が多いことによる配合の自由度において後者が勝っている。そこで、特開昭60-250026のようにこの両者の中間に位置する配合物が提案されている。

【発明が解決しようとする問題点】

しかしながら、本発明での検討結果によると、特開昭60-250026で実際に提案された手法、すなわち、テトラグリシルジアミノジフェニルメタンとシアミノジフェニルスルホンとポリエーテルスルホンとシアン酸エステル系樹脂の4者の混合物では、プリプレグとしての保存性が著しく悪いことが判明し、本発明者らはプリプレグの保存性を確保しつつ耐熱性、耐水性、耐衝撃性

の良好な樹脂組成を得るべく詳細に検討した結果、本発明に示される組成領域においてプリプレグ用樹脂組成物として極めて有用であることを見い出し、ここに提供するものである。本発明におけるプリプレグは特に高温条件下かつ吸水条件下といった苛酷な暴露条件において高性能を発揮する。

【問題点を解決するための手段】

樹脂成分【A】、【B】、【C】、【D】が、下記の重量分率を満たし、樹脂成分【D】の主成分がビスフェノールF型エポキシ樹脂またはビスフェノールA型エポキシ樹脂であることを特徴とするプリプレグ用樹脂組成物である。

【A】：シアン酸エステル

【B】：ビスマレイミド

【C】：ポリエーテルスルホン

【D】：エポキシ樹脂

ここで、

【A】+【B】：10～90重量%

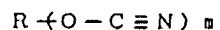
【C】：5～30重量%

【D】：10～90重量%

ただし、重量比で次の関係を満たす。

$$[\text{A}] / [\text{B}] = 70 / 30 \sim 100 / 0$$

本発明に用いる【A】成分はシアン酸エステルであり、構造式【1】の化合物である。



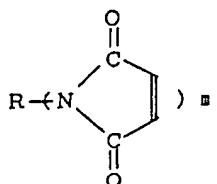
構造式【1】

ここで、Rは芳香族性の有機基であり、mは2から5までの自然数である。

具体的に例示すれば、1,3-または1,4-ジシアナートベンゼン、1,3,5-トリシアナートベンゼン、1,3-、1,4-、1,6-、1,8-、2,6-、または2,7-ジシアナートナフタレン、1,3,6-トリシアナートナフタレン、4,4-ジシアナートビフェニル、ビス(4-シアナートフェニル)メタン、2,2-ビス(4-シアナートフェニル)ブロバン、2,2-ビズ(3,5-ジクロロ-4-シアナートフェニル)ブロバン、2,2-ビズ(3,5-ジプロモ-4-シアナートフェニル)ブロバン、ビス

(4-シアナートフェニル)エーテル、ビス(4-シアナートフェニル)チオエーテル、ビス(4-シアナートフェニルスルホン、トリス(4-シアナートフェニル)ホスファイト、トリス(4-シアナートフェニル)ホスフェート、および、ノボラックとハロゲン化シアンとの反応により得られるシアン酸エステルなどである。特に好適なシアン酸エステルとしては2,2'-ビス(4-シアナートフェニル)プロパンがあげられる。

本発明に用いる[B]成分は、ビスマレイミドである。ビスマレイミドとしては、構造式[2]のものが用いられる。



構造式[2]

ただしRは2価ないし5価の芳香族性または脂肪族性の有機基であり、mは2ないし5の自然数である。

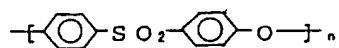
キシ樹脂やシアン酸エステル系樹脂といった熱硬化性樹脂に溶解させることが可能である。ポリエーテルスルホンをテトラグリシジルジアミノジフェニルメタンとジアミノジフェニルスルホンからなるエポキシ樹脂系混合することは、特開昭58-134126で検討されたほか、バックナルら(C.B.Bucknall et al), ポリマー(Polymer), 24 699 (1983) や デイアマントら(J.Diamant et al), 第29回ナショナルサンペシンポジウム(29th National SAMPE Symp.), 422 (1984)の報文に見ることができる。これらによると、樹脂韌性を表すK_{IC}値には、さしたる効果は見られていない。また、この系はテトラグリシジルジアミノジフェニルメタンとジアミノジフェニルスルホンに特有の、吸水性が大きいという欠点を有するため、実際の暴露条件に相当する吸湿条件下かつ高温条件下での物性が、乾燥条件下かつ室温条件下での物性と比較して大きく低下するという欠点を有する。

本発明において、必須成分として用いられるエ

これらのマレイミドは芳香族または脂肪族アミンと無水マレイン酸を反応させ、マレアミド酸を合成し、次いでマレアミド酸を脱水環化することで製造される。特に好適なマレイミドとしては、ビス(4-マレイミドフェニル)メタンがあげられる。

[A]成分と[B]成分は全樹脂中に合計で10~90重量%、より好ましくは20~80重量%含まれる。これより少ないと樹脂の耐熱性や耐水性が悪くなる。これより多いと樹脂の韌性が不足する。

本発明で用いるポリエーテルスルホンは、構造式[3]の構造を有する耐熱性の良好な熱可塑性樹脂である。



構造式[3]

また、ポリエーテルスルホンはこの末端修飾物も用いられる。

ポリエーテルスルホンは適当な手段によりエボ

キシ樹脂は、ビスフェノールF型エポキシ樹脂または、ビスフェノールA型エポキシ樹脂である。特にビスフェノールF型エポキシ樹脂は粘度が低くポリエーテルスルホンを多量に溶解させることができるので最も適している。これらのエポキシ樹脂と混合して好ましく用いられるエポキシ樹脂としては、フェノールノボラック型エポキシ樹脂、クレゾールノボラック型エポキシ樹脂、テトラグリシジルジアミノジフェニルメタン、トリグリシジル-p-アミノフェノール、トリグリシジル-m-アミノフェノール、ブロム化エポキシ樹脂、脂環式エポキシ樹脂等があげられる。また、低分子量タイプのフェノールノボラック型エポキシ樹脂は耐水性が良好なため好んで用いられる。また、テトラグリシジルジアミノジフェニルメタンは耐熱性が良好で、強化繊維との接着性が良好なため好んで用いられる。また、トリグリシジル-p-アミノフェノール、トリグリシジル-m-アミノフェノールは、強化繊維との接着性が良いので好んで用いられる。

本発明においてはこれらの成分を特別に吟味し、限られた組成領域において良好な物性が得られることを見出した。

すなわち、本発明における組成物は次の重量関係を満たす。

[A] : シアン酸エステル

[B] : ピスマレイミド

[C] : ポリエーテルスルホン

[D] : エポキシ樹脂

ここで、

[A] + [B] : 10 ~ 90 重量%

[C] : 5 ~ 30 重量%

[D] : 10 ~ 90 重量%

ただし、重量比で次の関係を満たす。

[A] / [B] = 70 / 30 ~ 100 / 0

シアン酸エステルはピスマレイミドやエポキシ樹脂と反応しましたシアン酸エステル同士でも反応し硬化する。このとき、エポキシ樹脂、シアン酸エステル、ピスマレイミド、の順に反応がしやすい。そのため、ピスマレイミドが多いとピスマレ

イミドが反応されずに残るため樹脂の韌性を低下させる。そこで、シアン酸エステル[A]とピスマレイミド[B]の比率は、

[A] / [B] = 70 / 30 ~ 100 / 0

とすることが必要である。他方、エポキシ樹脂はシアン酸エステルより韌性に優れ、また、ポリエーテルスルホンとの親和性が良いため10 ~ 90 重量%、好ましくは20 ~ 80 重量%用いられる。これより多いとシアン酸エステルが相対的に少なくなりすぎるため硬化が不十分となり耐熱性が低下する。これより少ないと樹脂の韌性が不足する。また、ポリエーテルスルホンは樹脂全体の5 ~ 30 重量%、好ましくは10 ~ 25 重量%だけ含まれる。ポリエーテルスルホンが少ないと樹脂韌性が不足し多すぎると樹脂組成物の粘着性(タック)が失われる。以上の理由により上述の組成が必須となる。さらに、一概にエポキシ樹脂の硬化剤として用いられる、ジアミノジフェニルスルホン等の芳香族アミン類はシアン酸エステルとの反応性が大きすぎるためプリプレグの保存性を著しく低下させるため本発明の組成物に含まないことが好ましい。

本発明における樹脂組成物の製法は例えば、ポリエーテルスルホンを粉碎し120 ~ 160°Cに加熱したエポキシ樹脂に溶解させたのち100°C以下に冷却し、あらかじめ80 ~ 140°Cで1 ~ 6時間予備重合したシアン酸エステルとピスマレイミドの混合物と混合して得られる。または、シアン酸エステルとピスマレイミドを80 ~ 140°Cで予備重合する時に粉碎したポリエーテルスルホンを加えて溶解を同時に、100°C以下に冷却のちエポキシ樹脂を加える方法も用いられる。もちろん、ピスマレイミドを全く用いなくとも同様の操作が可能である。これら製法においてはポリエーテルスルホンを衝撃式粉碎機により粉碎したのち微粉末として用いることが品位の高い樹脂組成物を得るために肝要である。

本発明の組成物は加熱により無触媒で硬化が可能であるが、硬化を促進させるための触媒として用いられる化合物としては、イミダゾール類、フ

エノール類、オクチル酸亜鉛等の有機金属塩、ジクミルパーオキシド等の過酸化物、酸無水物、アゾ化合物が、あげられる。

本発明のプリプレグ用樹脂組成物と組合わせて用いる強化繊維は、炭素繊維、アラミド繊維、アルミナ繊維、炭化ケイ素繊維、タンクステンカーバイド繊維、ボロン繊維等であるが、これらを併用することも可能でありこれらの形状には限定されない。

以降は実施例によりさらに詳しく本発明を説明する。

【実施例】

実施例1 ~ 8および、比較例1 ~ 5

本件においては、強化繊維を含まない樹脂組成物を硬化させた場合と、炭素繊維プリプレグを作成して、成形しコンポジットとした場合の物性を測定した。また樹脂の反応性は、その昇温時の発熱挙動をDSC(示差走査热量計)により測定し評価した。また、硬化する以前の樹脂配合物の粘着性を判定した。

表1に、樹脂組成を一括してまとめ、表2には、強化繊維を含まない樹脂硬化物の物性と樹脂の反応性とCFRP物性を一括してまとめた。以降は、実施例1～10、比較例1～5といった呼称により、表1に示す樹脂組成を表現することとする。

$B/T = 0/100$ の樹脂は、2,2-ビス(シアナトフェニル)プロパンのみを予備重合した樹脂である。 $B/T = 10/90$ の樹脂は、2,2-ビス(シアナトフェニル)プロパンとビス(4-マレイミドフェニル)メタンを重量比10:90で混合し予備重合した樹脂組成物である。 $B/T = 20:80$ の樹脂は、2,2-ビス(シアナトフェニル)プロパンとビス(4-マレイミドフェニル)メタンを重量比20:80で混合し予備重合した樹脂組成物である。 $B/T = 50/50$ の樹脂は、2,2-ビス(シアナトフェニル)プロパンとビス(4-マレイミドフェニル)メタンを重量比50:50で混合し予備重合した樹脂組成物である。EPC830は大日本インキ化学工業(株)製ビスフェノールF型エポキシ樹脂、エ

その後、120°Cにバス温度を低下させ、BT樹脂を所定量加え、さらに100°Cまで温度を低下させのちジクミルバーオキシドやオクチル酸亜鉛などの硬化触媒を所定量加え攪拌し、その後、真空脱泡をしてから、厚さ2mmの型に流しこみ180°C2時間の硬化により硬化板を得た。その硬化板を切出して、JIS K-7113に準じて引張試験を行った。また、樹脂を沸水で40時間煮沸し吸水させたのち、JIS K-6911に準じて121°Cでの曲げ物性を測定した。

また、DSCの昇温過程におけるガラス転移温度(T_g)を、また、40時間沸水浸漬における重量増加率により、吸水率を求めた。また、硬化以前の樹脂配合物のタックを判定してこれらの結果を表2に示した。

樹脂の反応性は樹脂組成物をDSCの昇温過程における発熱開始温度を求ることにより評価した。

さらにこれらの樹脂組成物を用いて一方向CFプリプレグを作製し、成型してそのCFRP物性

ピクロン830である。EP828は油化シェルエポキシ(株)製ビスフェノールA型エポキシ樹脂、エピコート828である。ELM434はテトラグリシルジアミノジフェニルメタンであり、ELM120はトリグリシル-*m*-アミノフェノールであり、共に住友化学工業(株)製のエポキシ樹脂である。DDSは、住友化学工業(株)製4,4'-ジアミノジフェニルスルホンである。PESは三井東圧(株)から入手したピクトレックスPES5003Pの商標で市販されている末端に水酸基を有するポリエーテルスルホンである。DICUPはジクミルバーオキドを、OCZnはオクチル酸亜鉛を表す。これらは、市販品そのまま使用した。

強化繊維を含まない樹脂硬化物の物性は、次のようにして測定した。

(方法)

表1に示されるエポキシ樹脂とポリエーテルスルホンを、所定量だけ丸底ビーカーに秤量し、160°Cのオイルバスにて加熱し均一混合させる。

を測定した。

(方法)

ニーダーを用いて樹脂を調合した。例えば、実施例1の場合ニーダーを150°Cに加熱し、4.5KgのEPC830と予め衝撃式粉碎機により微粉末状に粉碎した2.1Kgのポリエーテルスルホンを2時間混合溶解させる。完全溶解したことは位相差顕微鏡による観察により確認した。その後ニーダーを60°Cに冷却し、あらかじめ予備重合した5.5Kgの2,2'-ビス(4-シアナトフェニルプロパン)を添加してそのまま1時間攪拌混合した。

離型紙にこの樹脂を押広げ、一方向に引き揃えたトレカT-800(東レ(株)商標)と圧着することによりプリプレグを作製した。成形後の繊維の体積含有率が60%となるように樹脂の厚さを調節した。

得られたプリプレグを疑似等方的に48枚積層してオートクレーブ中で6kgf/mm²の圧力下で180°C2時間の成形を行いCFRPを得た。この

物の厚さは6.8mmであった。

このCFRPを高さ25cm、幅125mmに切断した。この試験片をNASA Reference Publication 1092(1983)に従って、[1]有孔板圧縮試験、[2]衝撃後圧縮試験に用いた。これらは飽和吸水の70%に達するまで90°Cの水中に浸漬し121°Cの恒温槽中で強度試験を行った。

[1]有孔板圧縮試験は試験片の中央に2.5cmの穴をドリルであけた。結果は表2にOHC(HW)として表示した。

[2]衝撃後圧縮試験は試験片の中央に落錘試験により1000ポンドインチ/インチの衝撃を与えた。結果は表2にCAI(HW)として表示した。

実施例1~5はB/T=0/100の樹脂、B/T=20/80の樹脂、EPC830、EP828を成分とし、樹脂硬化物物性が何れも良好であった。引張り伸度が高いことはCFRPが衝撃時に受ける損傷を小さくすることに寄与する。また、吸水高温下での弾性率が大きいことは、その

条件下でのCFRPの圧縮強度を高めることに寄与し、その弾性率は、室温における弾性率やTgや吸水率に依存すると考えられる。そのためOHC(HW)とCAI(HW)の両方を高めるためには、表2に示した樹脂硬化物物性のいずれもが良好である必要がある。その点で、特に実施例1は優れている。実施例6、7はELM434、ELM120を用い、実施例8ではB/T=20:80の樹脂を用いたが実施例1ほど良好ではなかった。ビスマレイミドの含量を増やすと吸水品の高温下での弾性率が低下することがこれにより理解できる。

比較例1はDDSを使用した例であるが、反応開始温度が低くプリブレグとしての保存性に問題があることがわかった。比較例2は特開昭60-250026に見られる組成と類似しているが、比較例1よりさらに反応開始温度が低くプリブレグとしての保存性に著しく問題があることがわかった。そのため、本発明の組成物にはシアミノジフェニルスルホンをはじめする芳香族アミンは用

いないことが望ましい。比較例3はB/T=50:50の樹脂を用いた例であるが引張伸度が低く、乾燥品の室温での弾性率が高い割りに吸水品の高温下での弾性率の低下が大きく本発明の目的に適さないことがわかる。そこで、本発明においてはシアン酸エステル/ビスマレイミド=70/30~100/0が適当であることがわかる。比較例4はポリエーテルスルホンの含量を少なくしたものであるが、引張伸度が低下し損傷後の圧縮強度が低く本発明に適さない。比較例5はポリエーテルスルホンの含量を増やしたが、樹脂配合物のタックがないため本発明に適さない。そこで、ポリエーテルスルホンの含量は5~30重量%であることが必要である。また、樹脂の引張伸度を高めるために、エポキシ樹脂は全体の10~90重量%含まれる。以上のようにCFRP用マトリックス樹脂に要求される樹脂物性の項目が多岐にわたりかつ厳しいため良好な組成がおのずと限定され、本発明により開示された組成が吸水条件下かつ高温下という苛酷な環境においてとりわけ優れてい

ることが明らかとなった。

特許出願人 東レ株式会社

表1 樹脂組成

上段：重量部 下段()内：重量%

成 分	実 施 例								比 較 例				
	1	2	3	4	5	6	7	8	1	2	3	4	5
T/B=100/0	55 (46)	40 (33)	70 (60)	0	55 (47)	0	0	0	55 (42)	0	0	55 (51)	55 (38)
T/B=90/10	0	0	0	70 (60)	0	55 (47)	50 (43)	0	0	0	0	0	0
T/B=80/20	0	0	0	0	0	0	0	70 (60)	0	35 (28)	0	0	0
T/B=50/50	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	70 (60)	0	0
EPC830	45 (37)	60 (50)	60 (50)	30 (26)	0	30 (26)	30 (26)	30 (26)	0	0	30 (26)	45 (42)	45 (31)
EP828	0	0	0	0	45 (39)	0	0	0	0	0	0	0	0
ELM434	0	0	0	0	0	15 (13)	0	0	45 (34)	65 (51)	0	0	0
ELM120	0	0	0	0	0	0	20 (17)	0	0	0	0	0	0
PES	21 (17)	21 (17)	21 (17)	16 (14)	16 (14)	16 (14)	16 (14)	16 (14)	21 (16)	7 (6)	16 (14)	3 (3)	45 (31)
DICUP	0	0	0.02	0.02					0	0.02	0.02	0.02	0.02
OcZn	0	0	0	0.1	0.1	0.1	0.1	0.1	0	0.1	0.1	0.1	0.1
DDS	0	0	0	0	0	0	0	0	10 (8)	20 (16)	0	0	0

表2 強化しない樹脂およびCFRP物性

項 目	実 施 例								比 較 例				
	1	2	3	4	5	6	7	8	1	2	3	4	5
硬 化 物 性	引張強度 (kgf/mm ²)	11.1	9.6	11.7	9.7	11.0	9.7	9.8	9.4	—	—	8.1	10.0
	引張弾性率(kgf/mm ²)	377	396	393	393	361	403	401	398	—	—	420	380
	引張伸度 (%)	5.9	3.3	4.0	3.6	5.2	3.3	3.6	3.1	—	—	3.0	4.1
	吸水品 121℃での曲げ弾性率(kgf/mm ²)	283	249	253	281	270	274	275	251	—	—	241	281
	吸水率 (%)	1.7	1.7	2.1	2.1	1.8	2.3	2.3	2.1	—	—	2.1	2.1
	Tg (℃)	204	185	210	206	208	206	201	211	—	—	215	203
樹脂配合物のタック		○	○	○	○	○	○	○	○	×	○	×	○ XX
樹脂反応性	発熱開始温度 (℃)	128	132	121	131	126	117	119	135	90	78	152	128
	反応性の評価	○	○	○	○	○	○	○	○	×	XX	○	○
CFRP物性	OHC(HW) (kgf/mm ²)	22.3	—	21.7	22.1	—	21.5	22.3	22.2	—	18.2	—	22.5
	CAI(HW) (kgf/mm ²)	21.5	—	20.0	20.2	—	14.2	14.6	13.7	—	14.6	—	12.0